

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年10月16日 (16.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/085052 A1(51) 国際特許分類: C08L 101/00,  
C08K 3/00, 5/00, H01B 1/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04514

(22) 国際出願日: 2003年4月9日 (09.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-108178 2002年4月10日 (10.04.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社フジクラ (FUJIKURA LTD.) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場1丁目5番1号 Tokyo (JP). 藤倉化成株式会社 (FUJIKURA KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒174-0046 東京都板橋区蓮根3丁目20番7号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 高橋 克彦 (TAKAHASHI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒285-0812 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内 Chiba (JP). 大森 喜和子 (OHMORI, Kiwako) [JP/JP]; 〒285-0812 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内 Chiba (JP). 遠藤 正徳 (ENDO, Masanori) [JP/JP]; 〒285-0812 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内 Chiba (JP). 安原 光 (YASUHARA, Hikaru) [JP/JP]; 〒

135-8512 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP). 今井 隆之 (IMAI, Takayuki) [JP/JP]; 〒285-0812 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内 Chiba (JP). 小野 朗伸 (ONO, Akinobu) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP). 本多 俊之 (HONDA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒340-0203 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田5丁目13番1号 藤倉化成株式会社 開発研究所内 Saitama (JP). 岡本 航司 (OKAMOTO, Kouji) [JP/JP]; 〒340-0203 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田5丁目13番1号 藤倉化成株式会社 開発研究所内 Saitama (JP). 伊藤 雅史 (ITO, Masafumi) [JP/JP]; 〒340-0203 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田5丁目13番1号 藤倉化成株式会社 開発研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CONDUCTIVE COMPOSITION, CONDUCTIVE FILM, AND PROCESS FOR THE FORMATION OF THE FILM

(54) 発明の名称: 導電性組成物、導電性被膜および導電性被膜の形成方法

(57) Abstract: The invention provides an electrically conductive composition capable of forming an electrically conductive film which has a high conductivity equivalent to that of metallic silver and is rich in flexibility even when high-temperature film-forming conditions are not employed. The conductive composition is a composition comprising a particulate silver compound and a binder or a composition comprising a particulate silver compound, a reducing agent and a binder. The particulate silver compound includes silver oxide, silver carbonate, and silver acetate and the reducing agent includes ethylene glycol, diethylene glycol, and ethylene glycol diacetate. The binder is a fine powder which has a mean particle diameter of 20 nm to 5  $\mu$ m and is made of a thermosetting resin such as polyhydric phenol, phenol resin, alkyd resin, or polyester, a thermoplastic resin such as styrene resin or polyethylene terephthalate, or the like. It is preferable that the mean particle diameter of the particulate silver compound be 0.01 to 10  $\mu$ m.(57) 要約: 高温の製膜条件に依らずとも、金属銀に匹敵する高導電性を有し、柔軟性に富む導電性被膜が得られる導電性組成物を得ることにある。導電性組成物を、粒子状銀化合物とバインダあるいは粒子状銀化合物と還元剤とバインダからなる組成物で構成する。この粒子状銀化合物には、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀などが用いられる。還元剤には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールジアセテートなどが用いられ、バインダには多価フェノール化合物、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂、スチレン樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性樹脂の平均粒径20nm~5 $\mu$ mの微細粉末などが用いられる。また、粒子状銀化合物の平均粒径を0.01~10 $\mu$ mとすることが好ましい。

WO 03/085052 A1

# 1 明細書

## 導電性組成物、導電性被膜および導電性被膜の形成方法

### 技術分野

この発明は、導電性ペースト、導電性塗料、導電性接着剤などとして用いられる導電性組成物、この導電性組成物を用いる導電性被膜の形成方法およびこの形成方法で得られた導電性被膜に関し、得られる導電性被膜の導電性を十分に高め、金属銀に迫る導電性を得ることができるようにしたものである。

### 背景技術

従来の導電ペーストとしては、フレーク状の銀粒子にアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂などのバインダ、溶剤、硬化剤、触媒などを添加し混合して得られる銀ペーストが代表的なものである。

この銀ペーストは、各種電子機器、電子部品、電子回路などに対して導電性接着剤、導電性塗料などとして広く使用されている。また、この銀ペーストをポリエチレンテレフタレートフィルムなどのプラスチックフィルム上にスクリーン印刷などにより印刷して電気回路を形成したフレキシブル回路板もキーボード、各種スイッチなどのプリント回路板として用いられている。

この銀ペーストの使用方法は、対象物に各種手段により塗布し、常温で乾燥するかあるいは120℃程度に加熱して、導電性被膜とすることで行われている。

そして、このようにして得られた導電性被膜の体積抵抗率は、製膜条件にもよるが、 $10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲であり、金属銀の体積抵抗率

1.  $6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  に比べて、 $10^2 \sim 100$  倍の値となっており、金属銀の導電性にはとうてい及ばない値となっている。

この導電性が低い理由は、銀ペーストから得られた導電性被膜内では、銀粒子の一部のみが物理的に接触しており、接触点が少ないこと、また接触点での接触抵抗があること、一部銀粒子の間にバインダが残存しており、このバインダが銀粒子の直接的な接触を阻害していることなどによるものである。

このような導電性の低さを改善するものとして、銀ペーストを対象物に塗布し、 $800^\circ\text{C}$  程度に加熱し、バインダを焼却して除去するとともに銀粒子を熔融して、銀粒子が融着して一様に連続した金属銀の被膜とするものがある。このようにして得られた導電性被膜の体積抵抗率は、 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  程度になり、金属銀のそれに近い導電性を持つものとなる。

しかし、このものでは、対象物が高温加熱に耐えるガラス、セラミックス、ホウロウなどの耐熱性材料に限られる欠点がある。

また、上述のフレキシブル回路板にあっては、そこに形成される電気回路の線幅を可能な限り細くすることが要求されているが、従来の銀ペーストでは、銀粒子が粒径  $50 \sim 100 \mu\text{m}$  のフレーク状であるため、原理的にフレーク状銀粒子の粒径以下の線幅を印刷することは不可能である。

しかも、電気回路の線幅を細くするにもかかわらず、十分な導電性を持たせることが同時に要求されており、この要求に応えるには電気回路の厚みをかなり厚くする必要がある。しかし、電気回路の厚みを厚くすると製膜が困難になり、回路自体の可撓性も大きく低下する不都合が生じる。

よって、本発明における目的は、高温の製膜条件に依らずとも、金属銀に匹敵する低体積抵抗率、高導電性の導電性被膜が得られ、かつフレキシブル回路板などの電気回路を形成した場合にその電気回路の線幅を十分細くでき、その厚みを厚くする必要のない導電性組成物を得ることにある。

## 発明の開示

かかる目的を解決するため、本発明の導電性組成物は、粒子状銀化合物とバインダを含むものである。また、粒子状銀化合物と還元剤とバインダを含むものであってもよい。粒子状銀化合物には、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀の1種または2種以上が用いられる。この粒子状銀化合物の平均粒径は、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

バインダには、多価フェノール化合物、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂およびエポキシ樹脂の1種または2種以上が用いられる。このバインダは、また還元作用を有するものであることが好ましい。さらに、バインダには、ポリスチレンまたはポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性樹脂の平均粒径  $20 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$  の微細粉末を用いてもよい。

還元剤には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールジアセテートの1種または2種以上が用いられる。

本発明の導電性組成物は、その粘度が  $30 \sim 300 \text{ dPa} \cdot \text{sec}$  である。

本発明の導電性被膜の形成方法は、上記導電性組成物を塗布し、好ましくは  $140 \sim 200^\circ\text{C}$  で加熱する方法である。

本発明の導電性被膜は、上記形成方法で得られ、銀粒子が互いに融着し、好ましくは体積抵抗率が  $3.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であるものである。

## 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の導電性組成物に用いられる粒子状銀化合物とは、単なる加熱あるいは還元剤の存在下での加熱によって還元されて金属銀となる性質を有する固体粒子状の化合物である。

この粒子状銀化合物の具体的なものとしては、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀などが挙げられる。これらは2種以上を混合して使用することもできる。この粒子状銀化合物は、工業生産されたものをそのままあるいは分級して用いることができるほか、粉碎後分級して用いることができる。また、後述する液相法によって得られたものを用いてもよい。

この粒子状銀化合物の平均粒径は、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲とされ、還元反応条件、例えば加熱温度、還元剤の有無、還元剤の還元力などに応じて適宜選択することができる。特に、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子状銀化合物を用いると還元反応の速度が速くなり好ましい。また、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下のものは銀化合物と他の化合物との反応によって生成させる液相法、例えば硝酸銀と水酸化ナトリウムなどのアルカリを反応させて酸化銀を得る方法によって製造することができる。この場合、溶液中に分散安定剤を添加して、析出した粒子状銀化合物の凝集を防止することが望ましい。

また、平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の粒子状銀化合物を得るには、上記液相法で得られた分散液を遠心分離して、平均粒径 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の粒子を捕捉する方法で可能になる。遠心分離の条件は、例えば4万回転以上で、30分程度とされる。

本発明で使用されるバインダは、得られる導電性被膜を保護し、柔軟性を付与するもので、従来の導電性ペーストに配合されるバインダとはその機能が異なるものである。

このバインダとしては、多価フェノール化合物、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂の1種または2

種以上の混合物が用いられる。

また、バインダとしては、これらの樹脂、化合物のなかでもそれ自体が還元作用を有するもの、または酸化重合性を有し、加熱時に粒子状銀化合物を還元するとともにそれ自体が重合するものが好ましく、このようなバインダを選択することにより、還元剤の添加量を減量することができ、あるいは還元剤を不要とすることもできる。このような還元作用を有するバインダには、多価フェノール化合物、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などが挙げられる。

バインダとして酸化重合性を有しない熱硬化性樹脂を用いる場合には、未硬化樹脂とこれを硬化させるための硬化剤、触媒等を用いる。

さらに、バインダとして、熱可塑性樹脂、例えばポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートなどの平均粒子径が $20\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ の微細粉末を粉末状のまま使用することもできる。

この熱可塑性樹脂微細粉末からなるバインダを使用した場合、加熱時の熱で熔融し、粒子状銀化合物が還元されて生成した銀被膜と対象物表面との間隙を埋めることになる。これにより生成した導電性被膜の密着性が高められる。

バインダの使用量は、粒子状銀化合物 $100$ 重量部に対して、 $0.2 \sim 10$ 重量部、好ましくは $0.5 \sim 5$ 重量部の範囲とされる。 $0.2$ 重量部未満では配合効果が得られず、 $10$ 重量部を超えると得られる導電性被膜の抵抗が高くなる。

本発明で使用される還元剤は、上述の粒子状銀化合物を還元するもので、還元反応後の副生成物が気体や揮発性の高い液体となり、生成された導電性被膜内に残らないものが好ましい。このような還元剤の具体的なものとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールジアセテートなどの $1$ 種または $2$ 種以上

が挙げられる。

この還元剤の使用量は、粒子状銀化合物 1 モルに対して 20 モル以下、好ましくは 0.5 ～ 10 モル、さらに好ましくは 1 ～ 5 モルとすることが望ましい。反応効率や加熱による揮発を考慮に入れると、等モルよりも多めに添加することが好ましいが最大 20 モルを越えて添加してもその分は無駄になる。

また、粒子状銀化合物とバインダあるいは粒子状銀化合物と還元剤とバインダとを分散あるいは溶解し、液状の導電性組成物を得るために分散媒が使用される。この分散媒には、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、イソホロン、テルピネオール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ブチルセロソルブアセテートなどが使用される。

また、上記還元剤が液状で粒子状銀化合物およびバインダを分散、溶解するものであれば、還元剤が分散媒を兼ねることができ、このようなものにはエチレングリコール等がある。

この分散媒の種類を選択とその使用量は、粒子状銀化合物、バインダや製膜条件、例えばスクリーン印刷では刷版のメッシュ粗さや印刷パターンの精細度等によって異なり、最適な製膜ができるように適宜調整される。

また、分散剤を添加して平均粒子径が 1  $\mu$ m 以下の粒子状銀化合物を良好に分散させて、粒子状銀化合物の二次凝集を防止することが好ましい。この分散剤には、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなどが用いられ、その使用量は粒子状銀化合物 100 重量部に対して 0 ～ 300 重量部とされる。

本発明の導電性組成物の第 1 の例は、上述の粒子状銀化合物とバインダとを分散媒に分散したものである。また、必要に応じて分散剤が添加されていてもよい。この例で用いられる粒子状銀化合物は、その平均粒径が 1

7

$\mu\text{m}$ 以下の粒径の小さいものが還元反応速度が速くなって好ましい。

また、この例の導電性組成物の粘度は、製膜条件によって異なるが、例えばスクリーン印刷の場合、 $30 \sim 300 \text{ dPa} \cdot \text{sec}$ 程度とすることが好ましい。また、この例の導電性組成物の使用方法は、対象物にこれを適宜の手段で塗布したのち、これを単に加熱するだけでよい。加熱温度は $180 \sim 200^\circ\text{C}$ 、加熱時間は $10 \text{ 秒} \sim 180 \text{ 分}$ 程度とされる。

本発明の導電性組成物の第2の例は、粒子状銀化合物と還元剤とバインダを分散媒に分散、溶解したものである。この例でも必要に応じて分散剤を添加してもよい。この例で用いられる粒子状銀化合物の平均粒径は、小さいものに限られることはなく、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であれば特に支障はなく、還元剤の存在により、 $1 \mu\text{m}$ 以上の粒子でも、還元反応がスムーズに進行する。

また、この例の導電性組成物の粘度は、製膜条件によって異なるが、例えばスクリーン印刷の場合、 $30 \sim 300 \text{ dPa} \cdot \text{sec}$ 程度とすることが好ましい。

この例の導電性組成物の使用方法は、やはり対象物にこれを適宜の手段で塗布したのち、これを単に加熱するだけでよい。加熱温度は還元剤の存在により、先のものよりも低くてよく $140 \sim 160^\circ\text{C}$ 、加熱時間は $10 \text{ 秒} \sim 180 \text{ 分}$ 程度とされる。

なお、いずれの場合においても、対象物の表面を清浄にしておくことは当然である。

このようにして得られた本発明の導電性被膜では、粒子状銀化合物が還元される際の反応熱で、析出した金属銀粒子が溶融し、互いに融着して、連続した金属銀の薄い被膜となる。

また、バインダは銀粒子の編み目構造の隙間を埋め、あるいは被膜の表面を覆うように存在し、あるいは銀被膜と対象物表面を埋めるため、バイ



8  
ンダの添加によって得られる導電性被膜の体積抵抗率が高くなることがない。また、バインダが存在することで、導電性被膜の表面が保護され、機械的強度が高められ、被膜自体の柔軟性が良好となり、基材に対する密着性も高いものとなる。

このため、本発明の導電性被膜の体積抵抗率は、 $3 \sim 8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ に至る値を示し、ほぼ金属銀の体積抵抗率と同等になる。

また、粒子状銀化合物の平均粒径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であるので、この導電性組成物を基材の印刷して形成した電気回路の線幅を $10 \mu\text{m}$ 以下とすることができ、しかも回路自体の導電性が極めて高いので、回路の厚みを厚くする必要もない。このため、回路の形成が容易であり、回路自体の可撓性も高いものとなる。

さらに、導電性被膜形成のための加熱温度は、 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ あるいは $140 \sim 160^\circ\text{C}$ で十分であるので、耐熱性の低いプラスチックフィルムなどの対象物にも適用でき、高導電性被膜を形成することができるとともに対象物の熱劣化を招くこともない。

さらに、得られる導電性被膜の体積抵抗率が極めて低いので、被膜の厚みを極めて薄くしても問題のない導電性を得ることができ、被膜厚みを $0.1 \mu\text{m}$ 程度にまで薄くすることができる。また、得られる導電性被膜の表面は、金属銀の光沢に富む鏡面を呈するので、反射率の高い鏡として、家庭用、工業用等の用途に使用でき、例えばレーザー装置の共振器の反射鏡などに使用することができる。

以下、具体例を示すが、本発明はこれら具体例に限定されない。

#### (例 1)

イオン交換水 $50 \text{ ml}$ に硝酸銀 $0.17 \text{ g}$ を溶解し、これにヒドロキシプロピルセルロース（分散剤） $0.05 \sim 0.5 \text{ g}$ を溶解した水溶液を用意し、この水溶液に、攪拌下 $1 \text{ M}$ 水酸化ナトリウム水溶液を $0.9 \sim 5 \text{ m}$

1 滴下し、攪拌を 10 ～ 30 分続け、酸化銀懸濁液とした。<sup>9</sup>

こののち、メタノールにより酸化銀を数回洗浄し、余分なイオンを除去し、粒径 0.5  $\mu\text{m}$  以下の酸化銀の水分散液を作製した。

この分散液に、バインダと還元剤を添加してペースト状の導電性組成物を作製した。

バインダには以下の 4 種を使用した。

B-1：フェノール樹脂である 4, 4' - ( (2-ヒドロキシフェニル) メチレン) ビス (2-メチルフェノール) の平均粒径 20  $\mu\text{m}$  以下の粉末を用いた。この樹脂は、融点 141℃であって、酸化重合しやすく、粒子状銀化合物の還元を効果的に進め、それ自身も高分子量化するものである。

B-2：フェノール樹脂、平均粒径 20  $\mu\text{m}$  以下の粉末で、粒子状銀化合物の還元作用を有するもの。

B-3：エポキシ樹脂、東都化成社製「YDC1312」（融点 138 ～ 145℃、エポキシ当量 170 ～ 185）を主剤とし、これに硬化剤としてジアミノジフェニルメタン（融点 89℃、アミン価 49.6）を等当量比で混合し、平均粒径 20  $\mu\text{m}$  以下に粉砕した粉末を使用した。

B-4：アルキッド樹脂、ハリマ化成社製「ハリフタール SL-280」（油種アマニ油、液状）を使用した。この樹脂は、酸化重合性を有し、粒子状銀化合物の還元と樹脂自体の重合とが同時に進行するものである。

バインダの添加量は、酸化銀粒子固形分 100 重量部に対して 0.78 重量部と一定とした。

還元剤には、エチレングリコールを使用し、その添加量は酸化銀粒子固形分 100 重量部に対する重量部で表示した

この導電性組成物を厚さ 0.1 mm のポリエチレンテレフタレートフィ

10  
 ルムにスクリーン印刷で幅 5 mm、長さ 50 mm、厚さ 3 ~ 8  $\mu$  m のパターンを形成した後、これをオーブン中で 150 °C で 0.5 ~ 3 時間加熱した。

得られた導電膜の体積抵抗を測定し、その表面の状態を走査型電子顕微鏡で観察した。

さらに、比較のため、市販の銀ペースト（藤倉化成社製「FA-353」）を用いたものも示した。

結果を表 1 に示す。

表 1

テスト番号	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
バインダの種類	B-1	B-2	B-3	B-4	市販銀ペースト
還元剤の添加量	—	75	75	—	
体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$9 \times 10^{-6}$ 以下	$9 \times 10^{-6}$ 以下	$9 \times 10^{-6}$ 以下	$2 \times 10^{-5}$ 以下	$4 \times 10^{-5}$ 以上
銀粒子間の融着の有無	有	有	有	部分的に有	無

表 1 の結果から、テスト番号 1-1 ~ 1-4 のいずれの導電性組成物でも市販銀ペーストに比べて体積抵抗が低い良好な導電性被膜が得られることがわかる。

## (例 2)

粒子状銀化合物として、例 1 に示した液相法によって得られた平均粒径の異なる酸化銀を用い、これに還元剤としてエチレングリコールを酸化銀粒子固形分 100 重量部に対して 75 重量部を加え、さらにバインダとして、ポリスチレン (PS)、ポリエチレンテレフタレート (PET) の種

11  
 々の平均粒径の微細粉末を酸化銀粒子固形分 100 重量部に対して 0.78 ~ 2.36 重量部加えて、ペースト状の導電性組成物を作製した。

この導電性組成物を厚さ 0.1 mm のポリエチレンテレフタレートフィルムにスクリーン印刷で幅 5 mm、長さ 50 mm、厚さ 3 ~ 8  $\mu$ m のパターンを形成した後、これをオーブン中で 150 °C で 0.5 ~ 3 時間加熱した。

得られた導電膜の体積抵抗を測定し、その表面の状態を走査型電子顕微鏡で観察した。

結果を表 2-A および表 2-B に示す。

表 2-A

テスト番号	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
酸化銀の 平均粒径 ( $\mu$ m)	0.25	0.25	0.25	0.25	1.5
バインダの 種類	PS	PS	PS	PS	PS
平均粒径	28nm	28nm	28nm	200nm	200nm
添加量 (重量部)	0.78	1.57	2.36	0.78	1.57
体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$6.0 \times 10^{-6}$ ~ $1.0 \times 10^{-5}$	$7.0 \times 10^{-6}$ ~ $1.3 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-6}$ ~ $1.9 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-6}$ ~ $1.0 \times 10^{-5}$	$7.0 \times 10^{-6}$ ~ $1.3 \times 10^{-5}$
銀粒子間の 融着の有無	有	有	有	有	有

(以下余白)

12  
表 2 - B

テスト番号	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
酸化銀の 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	5	10	0.25	1.5	5
バインダの 種類	PS	PS	PS	PET	PET
平均粒径	200nm	20nm 50% 200nm 50%	200nm	1 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$
添加量 (重量部)	2.36	1.57	0.78	1.57	2.36
体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$8.0 \times 10^{-6}$ ~ $1.9 \times 10^{-5}$	$7.5 \times 10^{-5}$ ~ $1.5 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-6}$ ~ $1.0 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-6}$ ~ $1.4 \times 10^{-5}$	$8.8 \times 10^{-6}$ ~ $2.0 \times 10^{-5}$
銀粒子間の 融着の有無	有	有	有	有	有

表 2 - A および表 2 - B の結果から、テスト番号 2 - 1 ~ 2 - 10 のいずれも、市販銀ペーストに比べ、体積抵抗率が低い、良好な導電性被膜が得られることがわかる。

(例 3)

粒子状銀化合物として、例 1 に示した液相法で得られた平均粒径の異なる酸化銀を用い、これに還元剤としてエチレングリコール (EG)、ジエチレングリコール (DEG)、トリエチレングリコール (TEG) およびエチレングリコールジアセテート (EGDA) のいずれか 1 種または 2 種を、酸化銀粒子固形分 100 重量部に対して合計 75 重量部となるようにを加えた。さらにバインダとして、例 1 における B - 1 を酸化銀粒子固形分 100 重量部に対して 1.1 重量部加えて、ペースト状の導電性組成物を作製した。

この導電性組成物を厚さ 0.1 mm のポリエチレンテレフタレートフィ

13  
 ルムにスクリーン印刷で幅 5 mm、長さ 50 mm、厚さ 3 ~ 8  $\mu$ m のパターンを形成した後、これをオーブン中で 150℃ で 0.5 ~ 3 時間加熱した。

得られた導電膜の体積抵抗を測定し、その表面の状態を走査型電子顕微鏡で観察した。

結果を表 3 に示す。

表 3

テスト 番号	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
酸化銀の 平均粒径 ( $\mu$ m)	0.25	0.25	0.25	1.5	5	0.25
EG (配合量)	—	—	—	32.5	32.5	—
DEG (配合量)	75	—	—	32.5		—
TEG (配合量)	—	75	—	—	32.5	—
EGDA (配合量)	—	—	75	—		—
体積 抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$7.2 \times 10^{-6}$ ~ $9.5 \times 10^{-6}$	$8.0 \times 10^{-6}$ ~ $1.6 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-6}$ ~ $1.5 \times 10^{-5}$	$9.0 \times 10^{-6}$ ~ $1.3 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-6}$ ~ $1.8 \times 10^{-5}$	$8.3 \times 10^{-6}$ ~ $1.7 \times 10^{-5}$
銀粒子間 の融着の 有無	有	有	有	有	有	有

表 3 の結果から、テスト番号 3-1 ~ 3-6 のいずれも、市販銀ペーストに比べ、体積抵抗率が低い、良好な導電性被膜が得られることがわかる。

#### (例 4)

粒子状銀化合物として、例 1 に示した液相法によって得られた平均粒径の異なる酸化銀を用い、これに還元剤としてエチレングリコールを酸化銀

粒子固形分 100 重量部に対して 75 重量部を加え、さらにバインダとして、例 1 における B-1 を酸化銀粒子固形分 100 重量部に対して 1.1 重量部加えて、ペースト状の導電性組成物を作製した。

この導電性組成物を厚さ 0.1 mm のポリエチレンテレフタレートフィルムにスクリーン印刷で幅 5 mm、長さ 50 mm、厚さ 3～8  $\mu$ m のパターンを形成した後、これをオーブン中で 150℃で 0.5～3 時間加熱した。

得られた導電膜の体積抵抗を測定し、その表面の状態を走査型電子顕微鏡で観察した。

結果を表 4-A および表 4-B の結果に示す。

表 4-A

テスト番号	4-1	4-2	4-3	4-4
酸化銀の平均粒径( $\mu$ m)	0.01	0.1	0.8	1.5
体積抵抗率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$7.0 \times 10^{-6}$ ～ $9.0 \times 10^{-6}$	$7.0 \times 10^{-6}$ ～ $9.0 \times 10^{-6}$	$8.0 \times 10^{-6}$ ～ $1.2 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-6}$ ～ $1.8 \times 10^{-5}$
銀粒子間の融着の有無	有	有	有	有

表 4-B

テスト番号	4-5	4-6	4-7
酸化銀の平均粒径( $\mu$ m)	5	10	15
体積抵抗率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$8.0 \times 10^{-6}$ ～ $1.6 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-5}$ ～ $2.0 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-4}$ ～ $6.0 \times 10^{-6}$
銀粒子間の融着の有無	有	有	無

表 4-A および表 4-B の結果から、テスト番号 4-1～4-6 の導電性組成物が、市販銀ペーストに比べ、体積抵抗率が低い、良好な導電性被

膜が得られることがわかる。

(例 5)

粒子状銀化合物として、酸化銀（平均粒径  $0.25\ \mu\text{m}$ ）、酢酸銀（平均粒径  $5\ \mu\text{m}$ ）および炭酸銀（平均粒径  $5\ \mu\text{m}$ ）の 1 種、2 種または 3 種を混合して用い、これに還元剤としてエチレングリコールを粒子状銀化合物固形分合計量 100 重量部に対して 75 重量部を加え、さらにバインダとして、例 1 における B-1 を粒子状銀化合物固形分合計量 100 重量部に対して 1.1 重量部加えて、ペースト状の導電性組成物を作製した。

この導電性組成物を厚さ  $0.1\ \text{mm}$  のポリエチレンテレフタレートフィルムにスクリーン印刷で幅  $5\ \text{mm}$ 、長さ  $50\ \text{mm}$ 、厚さ  $3\sim 8\ \mu\text{m}$  のパターンを形成した後、これをオーブン中で  $150^\circ\text{C}$  で  $0.5\sim 3$  時間加熱した。

得られた導電膜の体積抵抗を測定し、その表面の状態を走査型電子顕微鏡で観察した。

結果を表 5 に示す。

表 5

テスト 番号	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6
酸化銀 配合量	—	—	50	50	—	34
酢酸銀 配合量	—	100	—	50	50	33
炭酸銀 配合量	100	—	50	—	50	33
体積 抵抗率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$9.0\times 10^{-6}$ ～ $2.0\times 10^{-5}$	$9.5\times 10^{-6}$ ～ $1.0\times 10^{-5}$	$8.2\times 10^{-6}$ ～ $9.3\times 10^{-6}$	$8.3\times 10^{-6}$ ～ $1.0\times 10^{-5}$	$8.2\times 10^{-6}$ ～ $1.5\times 10^{-5}$	$8.6\times 10^{-6}$ ～ $9.6\times 10^{-6}$
銀粒子間 の融着の 有無	有	有	有	有	有	有



表 5 の結果から、テスト番号 5 - 1<sup>16</sup> ~ 5 - 6 のいずれも、市販銀ペーストに比べ、体積抵抗率が低い、良好な導電性被膜が得られることがわかる。

(例 6)

粒子状銀化合物として、例 1 に示した液相法によって得られた平均粒径 0. 25  $\mu$ m の酸化銀を用い、これに還元剤としてエチレングリコールを酸化銀粒子固形分 100 重量部に対して 75 重量部を加え、さらにバインダとして、ポリスチレン (PS) の平均粒径 200 nm の微細粉末を酸化銀粒子固形分 100 重量部に対して 1. 57 ~ 2. 36 重量部加えて、ペースト状の導電性組成物を作製した。

この導電性組成物を厚さ 0. 1 mm のポリエチレンテレフタレートフィルムにスクリーン印刷で幅 5 mm、長さ 50 mm、厚さ 3 ~ 8  $\mu$ m のパターンを形成した後、これをオーブン中で 190℃ で 0. 5 ~ 3 時間加熱した。

得られた導電膜の体積抵抗を測定し、その表面の状態を走査型電子顕微鏡で観察した。

結果を表 6 に示す。

(以下余白)

17  
表 6

テスト番号	6-1	6-2
酸化銀の 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.25	0.25
バインダの 種類	PS	PS
バインダの 平均粒径	200nm	200nm
添加量 (重量部)	1.57	2.36
体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$6.0 \times 10^{-6}$ $\sim 1.2 \times 10^{-5}$	$7.50 \times 10^{-6}$ $\sim 1.7 \times 10^{-5}$
銀粒子間の 融着の有無	有	有

表 6 の結果から、加熱温度を  $190^\circ\text{C}$  と変化させても、体積抵抗率の低い、良好な導電性被膜が得られることがわかる。

(例 7)

平均粒径  $0.25 \mu\text{m}$  の酸化銀粒子 100 重量部に、バインダとして平均粒径  $200 \text{ nm}$  のポリスチレン微細粉末を 1.57 重量部加え、還元剤としてエチレングリコール (EG) を酸化銀 100 重量部に対して 20 ～ 200 重量部加えて、粘度が  $0.5 \sim 400 \text{ dPa} \cdot \text{sec}$  の範囲の 5 種の導電性組成物を得た。

この導電性組成物を用いて、線幅  $0.4 \text{ mm} \times 100 \text{ cm}$  の渦巻き状のパターンをポリエチレンテレフタレートフィルムにスクリーン印刷した。

印刷されたパターンのにじみを観察し、メッシュの目詰まりの有無を調べた。

刷版の条件は、テترون (登録商標) 250 メッシュ、乳剤厚は  $15 \mu\text{m}$  とした。

結果を表 7 に示す。

表 7

テスト番号	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5
酸化銀の 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
バインダの 種類	PS	PS	PS	PS	PS
バインダの 平均粒径	200nm	200nm	200nm	200nm	200nm
酸化銀添加量 (重量部)	100	100	100	100	100
バインダ 添加量 (重量部)	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57
還元剤(EG) 添加量 (重量部)	200	150	75	40	20
粘度 ( $\text{dPa} \cdot \text{sec}$ )	0.5	30	130	280	400
印刷パターン のにじみ	有	○	○	○	メッシュ 目詰まり

表 7 の結果から、テスト番号 7-2 ～ 7-4 の導電性組成物では、良好な印刷パターンが得られ、メッシュの目詰まりもないことがわかった。これから、粘度 30 ～ 300  $\text{dPa} \cdot \text{sec}$  の範囲が好適であることが判明した。

以上説明したように、本発明の導電性組成物によれば、極めて導電性の高い導電性被膜を得ることができる。また、その導電性被膜の形成は、比較的低い温度での加熱でなされるので、適用対象物として耐熱性の低いプラスチック等を用いることができる。さらに、導電性被膜の柔軟性が高く、対象物に対する密着性も良好となる。この導電性組成物で、電気回路を形成した際に、電気回路の線幅を十分狭くすることができ、その厚みを

厚くする必要がない。

#### 産業上の利用分野

この発明の導電性組成物は、導電性ペースト、導電性塗料、導電性接着剤などとして用いられる。また、フレキシブルプリント回路板などの印刷配線板の電気回路形成用にも使用できる。さらに、この導電性被膜は、高反射率の反射薄膜としても利用できる。

20  
請求の範囲

1. 粒子状銀化合物とバインダを含む導電性組成物。
2. 粒子状銀化合物と還元剤とバインダを含む導電性組成物。
3. 粒子状銀化合物が、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀の1種または2種以上である請求項1または2記載の導電性組成物。
4. 粒子状銀化合物の平均粒径が、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である請求項1ないし3のいずれかに記載の導電性組成物。
5. バインダが多価フェノール化合物、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂およびエポキシ樹脂の1種または2種以上である請求項1ないし4のいずれかに記載の導電性組成物。
6. バインダが還元作用を有するものである請求項1ないし5のいずれかに記載の導電性組成物。
7. バインダが熱可塑性樹脂の平均粒径  $20 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$  の微細粉末である請求項1ないし4のいずれかに記載の導電性組成物。
8. 熱可塑性樹脂がポリスチレンまたはポリエチレンテレフタレートである請求項7記載の導電性組成物。
9. 還元剤が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールジアセテートの1種または2種以上である請求項2ないし8のいずれかに記載の導電性組成物。
10. 粘度が  $30 \sim 300 \text{ dPa} \cdot \text{sec}$  である請求項1ないし9のいずれかに記載の導電性組成物。
11. 請求項1ないし10のいずれかに記載の導電性組成物を塗布し、加熱する導電性被膜の形成方法。
12. 加熱温度が  $140 \sim 200^\circ\text{C}$  である請求項11記載の導電性被膜の形成方法。
13. 請求項11または12記載の形成方法で得られ、銀粒子が互いに融

着している導電性被膜。

14. 体積抵抗率が  $3.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  以下である請求項13記載の導電性被膜。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04514

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/00, C08K3/00, C08K5/00, H01B1/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, H01B1/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 63-86205 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 16 April, 1988 (16.04.88), Claims; examples (Family: none)	1-8,10-14 9
X A	JP 60-88027 A (Toyobo Co., Ltd.), 17 May, 1985 (17.05.85), Claims; examples (Family: none)	1-8,10-14
X A	JP 60-15474 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 26 January, 1985 (26.01.85), Claims; examples (Family: none)	1-8,10-14 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
15 July, 2003 (15.07.03)

Date of mailing of the international search report  
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04514

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-100168 A (Tokai Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 April, 1998 (21.04.98), Claims; examples (Family: none)	1-8, 10



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C08L101/00, C08K3/00, C08K5/00, H01B1/20

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, H01B1/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 63-86205 A (大塚化学株式会社) 1988. 04. 16, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8, 10-14 9
X A	JP 60-88027 A (東洋紡績株式会社) 1985. 05. 17, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8, 10-14 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 07. 03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9 5 5 2



電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 6 0 - 1 5 4 7 4 A (積水化学工業株式会社) 1 9 8 5 . 0 1 . 2 6 , 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8, 10-14 9
X	J P 1 0 - 1 0 0 1 6 8 A (東海電化工業株式会社) 1 9 9 8 . 0 4 . 2 1 , 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 8 , 1 0